

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07048536 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 02 . 95**

(51) Int. Cl.

C09D133/00
C09D 5/02

(21) Application number: **05194353**

(22) Date of filing: **05 . 08 . 93**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **AIZU KAZUO**
TAKIHARA TOMOYUKI

**(54) WATER-BASED COATING RESIN COMPOSITION
AND COATING MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the composition or material capable of providing a coating film having good appearance, corrosion resistance and humidity resistance by using a specified acrylic resin emulsion obtained by copolymerizing a specified water-soluble acrylic resin with a reactive surfactant.

CONSTITUTION: A water-soluble acrylic resin (A) neutralized with a base and having a hydroxyl value of 30-100, an acid value of 10-80, a glass transition point of -20 to 40°C and a number-average molecular weight of 3×10^3 to 2×10^4 is mixed with an acrylic resin emulsion

(B) obtained by copolymerizing a 0.1 to 1.5wt.% reactive surfactant with other unsaturated monomers, neutralized with a base and having a hydroxyl value of 30-100, an acid value of 1-40 and a glass transition point of -20 to 40°C in an A/B weight ratio (in terms of the solid content) of 50/50 (preferably 40/60) to 1/99 to obtain a water-based resin composition. This composition is combined with an amino resin as a curing agent to obtain the coating material. Component A is preferably obtained by polymerizing, e.g. hydroxyethyl methacrylate preferably in the presence of an alkyd resin. Component B is obtained by emulsion-polymerizing the reactive surfactant as a component of the unsaturated monomer.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48536

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 D 133/00
5/02

識別記号
P G F

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-194353

(22) 出願日 平成5年(1993)8月5日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 会津 和郎

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 滝原 知之

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 水性被覆用樹脂組成物及び塗料

(57) 【要約】

【構成】 (A) 塩基で中和した水酸基価30~100、酸価10~80、ガラス転移点-20~40℃、数平均分子量3,000~20,000の水溶性アクリル樹脂並びに (B) ノニオン性及び／又はアニオン性の反応性界面活性剤及びその他の不飽和単量体を共重合し、塩基で中和した水酸基価30~100、酸価1~40、ガラス転移点-20~40℃のアクリル樹脂エマルジョンを、(A)成分と(B)成分の比率が固形分重量比で(A)／(B)=50／50~1／99となるように含有してなる水性被覆用樹脂組成物。

【効果】 優れた仕上がり外観、耐食性及び耐湿性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 塩基で中和した水酸基価 30~100、酸価 10~80、ガラス転移点 -20~40℃、数平均分子量 3,000~20,000 の水溶性アクリル樹脂並びに (B) ノニオン性及び／又はアニオン性の反応性界面活性剤及びその他の不飽和単量体を共重合し、塩基で中和した水酸基価 30~100、酸価 1~40、ガラス転移点 -20~40℃ のアクリル樹脂エマルジョンを、(A) 成分と (B) 成分の比率が固形分重量比で (A) / (B) = 50 / 50 ~ 1 / 99 となるように含有してなる水性被覆用樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分と (B) 成分の比率が固形分重量比で (A) / (B) = 40 / 60 ~ 1 / 99 である請求項 1 記載の水性被覆用樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 成分において、ノニオン性及び／又はアニオン性の反応性界面活性剤を不飽和単量体の総量に対して 0.1~1.5 重量% 配合し共重合する請求項 1 又は 2 記載の水性被覆用樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載の水性被覆用樹脂組成物と、硬化剤としてアミノ樹脂を組み合わせる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、建築、電気製品、自動車等の塗料として、耐水性、耐薬品性、耐候性等に優れた塗膜を与えることができる水性被覆用樹脂組成物及びこれを用いた塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 地球環境、安全、衛生などの観点から近年特に水性塗料が注目されている。そのため、水性塗料の用途が拡大され、それに伴って水性塗料への要求性能が高度になってきている。近年の水性塗料は、水溶性樹脂と水分散樹脂とをブレンドしている。しかしながら、この様なタイプの場合は、界面活性剤の影響により耐水性が大幅に低下しやすく、高度な塗膜要求性能に対応できない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上の背景のもとになされたもので、本発明者らは、二重結合を有する反応性界面活性剤を共重合し、通常の界面活性剤量を減らしたアクリル樹脂エマルジョンと特定の水溶性アクリル樹脂とを含有する水性被覆用樹脂組成物が耐水性、耐久性等に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 即ち本発明は、(A) 塩基で中和した水酸基価 30~100、酸価 10~80、ガラス転移点 -20~40℃、数平均分子量 3,000~20,000 の水溶性アクリル樹脂並びに (B) ノニオン性及び／又はアニオン性の反応性界面活性剤及びそ

の他の不飽和単量体を共重合し、塩基で中和した水酸基 30~100、酸価 1~40、ガラス転移点 -20~40℃ のアクリル樹脂エマルジョンを、(A) 成分と (B) 成分の比率が固形分重量比で (A) / (B) = 50 / 50 ~ 1 / 99 となるように含有してなる水性被覆用樹脂組成物並びにこれを用いた塗料に関する。

【0005】 本発明における (A) 成分の水溶性アクリル樹脂は、水酸基価が 30~100 である。ここで水酸基価が 30 未満では反応点が少なく、反応が不十分になり本発明の目的を達成することができない。一方、水酸基価が 100 を超えると、得られる塗膜の耐水性等が低下する。また、(A) 成分は、酸価が 10~80 である。ここで酸価が 10 未満では、アクリル樹脂の水に対する溶解性が低下し、80 を超えると得られる塗膜の耐水性等が低下する。

【0006】 また、(A) 成分は、ガラス転移点が -20~40℃ である。ここでガラス転移点が -20℃ より低い場合には、塗膜の物理的強度、耐久性に難点があり、40℃ より高い場合には、塗膜の硬度が増し、可とう性が低下する。なお、ガラス転移点は示差走査熱量計 (DSC) による測定値である。さらに、(A) 成分は数平均分子量が 3,000~20,000 である。ここで数平均分子量が 3,000 未満では、塗膜の物理的強度、耐久性等が低下し、20,000 を超えると水に対する溶解性、塗膜の外観が悪くなる。なお数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による標準ポリスチレン換算値である。

【0007】 (A) 成分の水溶性アクリル樹脂は、次のような不飽和単量体から製造される。

1. 水酸基含有不飽和単量体として、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルアクリレート、ラクトン変性 2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの水酸基含有アクリル系単量体。

2. アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリルなど。

3. ビニル芳香族化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、ビニルピリジンなど。

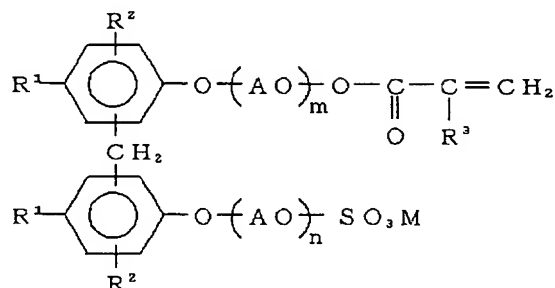
4. α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など。

【0008】 これらの不飽和単量体は、水酸基含有不飽和単量体及び α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を必須成分とし、必要に応じアクリル酸又はメタクリル酸の

アルキルエステル、ビニル芳香族化合物などを併用し、所望の樹脂物性に応じて、その種類、配合比を適宜選択することができる。本発明の水溶性アクリル樹脂(A)の製造は、公知の方法、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法などを用いて行うことができるが、溶液重合法で行うことが好ましい。一般的には、単量体成分を適当な有機溶媒中で、重合触媒、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド化合物等のラジカル重合用ラジカル開始剤の存在下に、好ましくは60~140℃の反応温度において、好ましくは4~10時間反応させた後、アミンなどの塩基で中和して目的の水溶性アクリル樹脂を得ることができる。また、本発明の水溶性アクリル樹脂(A)を製造するに際し、アルキド樹脂の存在下に重合させると塗料の顔料分散性を向上できるので好ましい。アルキド樹脂は(A)成分に用いる不飽和単量体総量に対して5重量%以下用いるのが好ましい。

【0009】(B)成分のアクリル樹脂エマルジョンは、二重結合を有するノニオン性及び又はアニオン性の反応性界面活性剤を不飽和単量体の一成分として用いる。その量は耐水性、貯蔵安定性の観点から不飽和単量体の総量に対して0.1~1.5重量%とするのが好ましい。(B)成分の水酸基価は30~100である。ここで水酸基価が30未満では反応点が少なく、反応が不充分となり本発明の目的を達成することができない。一方、水酸基価が100を超えると得られる塗膜の耐水性等が低下する。また、(B)成分は、酸価が1~50である。酸価が1未満では安定なアクリル樹脂エマルジョンが得られず、40を超えると塗膜の耐水性が低下する。

【0010】さらに、(B)成分は、ガラス転移点が-20~40℃である。ガラス転移点が-20℃より低い場合には、塗膜の物理的強度、耐久性が低下し、40℃より高い場合には、塗膜の硬度が増し、可とう性が低下する。



(R¹は水素原子または炭素数1~18の炭化水素基を表わし、R²は水素原子または炭素数4~18のアルキル基を表わし、R³は水素原子またはメチル基を表わし、Aは炭素数2~4のアルキレン基または置換アルキレン基を表わし、n及びmは0または正の整数であり、

*【0011】(B)成分のアクリル樹脂エマルジョンは、次のような不飽和単量体から製造される。

1. 水酸基含有エチレン性不飽和単量体として、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、ラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの水酸基含有アクリル系単量体。
2. アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなど。
3. ビニル芳香族化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、ビニルピリジンなど。
4. α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など。
5. その他のビニル化合物として、エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレートなど。
6. ノニオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤として、以下のものなど。

①アニオン性反応界面活性剤

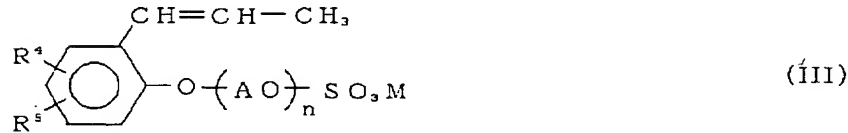
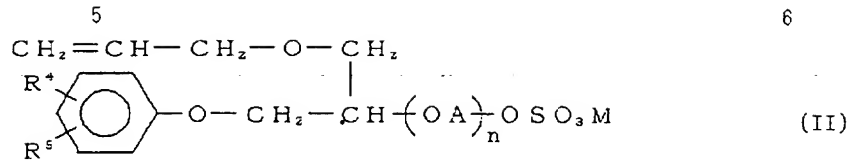
下記一般式(I)の化合物。

*【化1】

(I)

Mはアルカリ金属原子、アンモニウム有機アミン塩基、有機第四級アンモニウム塩基などを意味する) 下記一般式(II)または(III)の化合物。

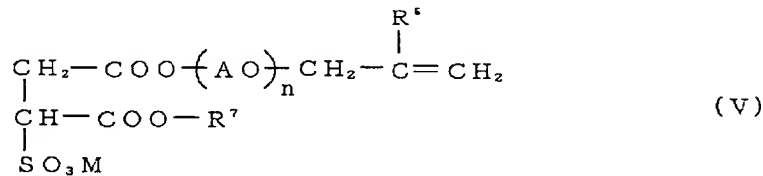
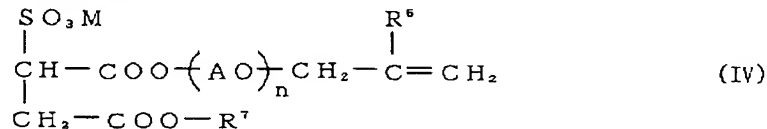
【化2】



(R⁴は炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、R⁵は水素原子または炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基を表わし、Aは炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基を表わし、nは正の整数であり、M

10 * はアルカリ金属原子、アンモニウム有機アミン塩基、有機第四級アンモニウム塩基などを意味する) 下記一般式 (IV) または (V) の化合物。

【化3】



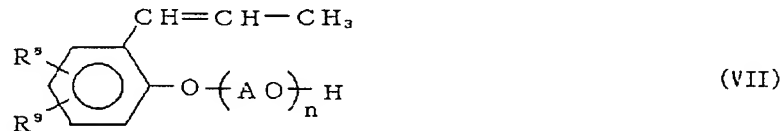
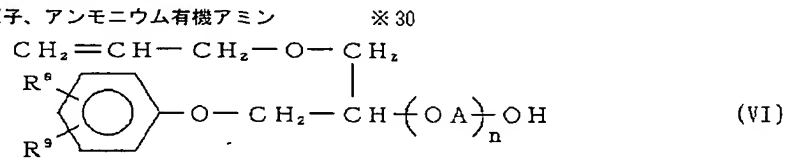
(R⁶は水素またはメチル基を表わし、R⁷は炭化水素基、置換基を有する炭化水素基またはオキシアルキレン基を含む有機基を表わし、Aは炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基を表わし、nは正の整数であり、Mはアルカリ金属原子、アンモニウム有機アミン

※ 塩基、有機第四級アンモニウム塩基などを意味する)

②ノニオン性反応性界面活性剤

下記一般式 (VI) または (VII) の化合物。

【化4】



(R⁸は炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、R⁹は水素原子または炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基を表わし、Aは炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基を表わし、nは正の整数である) なおこれらは、既知のものであり、例えば、アントックス (antox) MS60 (商品名、日本乳化剤株式会社製)、アデカリアソープSEシリーズ (商品名、旭電化工業株式会社製)、アクアロンHSシリーズ (商品名、第一工業製薬株式会社製)、エレミノールJS-2 (商品名、三洋化成工業株式会社製)、アデカリアソープN

40 Eシリーズ (商品名、旭電化工業株式会社製)、アクアロンRNシリーズ (商品名、第一工業製薬株式会社製) などとして市販されている。

【0012】これらの不飽和単量体は、水酸基含有不飽和単量体、α、β-エチレン性不飽和カルボン酸及びノニオン性又はアニオン性の反応性界面活性剤を必須成分とし、必要に応じアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、その他のビニル化合物などを併用し、所望の樹脂物性に応じて、その種類、配合比を適宜選択することができる。

50 【0013】また、分子量調整のための連鎖移動剤とし

て、メチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ペンチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ウンデシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリデシルメルカプタンなどを用いることが好ましい。

【0014】アクリル樹脂エマルジョン（B）に含まれる共重合体の製造は、公知の方法、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法などを用いて行うことができるが、乳化重合に従って行くと、そのままアクリル樹脂エマルジョンとできるので好ましい。一般的には不飽和単量体を界面活性剤のような分散安定剤の存在下で、重合開始剤、例えば過硫酸アンモニウム等のラジカル重合用のラジカル開始剤の存在下に、好ましくは60～95℃の反応温度において、好ましくは4～8時間反応させて重合した後、アミンで中和して目的のアクリル樹脂エマルジョンを得ることができる。得られるアクリル樹脂エマルジョン中の重合体微粒子の粒子径は、20～200 nmとするのが塗膜特性が良好なので好ましい。

【0015】本発明の水性被覆用樹脂組成物において、前記（A）、（B）成分は、固形分重量比で（A）／（B）＝50／50～1／99となるように配合される。（A）／（B）が50を超えると塗膜の光沢、耐食性及び耐湿性が低下する。一方、1／99未満では耐水性などが低下する。前記（A）成分／（B）成分の比率は固形分重量比で40／60～1／99とするのが塗膜作業性及び顔料分散性の面で好ましい。本発明の水性被覆用樹脂組成物は、硬化剤としてアミノ樹脂と組み合わせる塗料とすることができる。アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等が挙げられるが、メラミン樹脂が好ましい。このメラミン樹脂としては、種々のエーテル化をしたもの、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の1種又は2種以上を用いて変性させたものを用いることができる。特に、本発明ではメチルエーテル化メラミン樹脂が好適である。硬化剤の量は、（A）成分及び（B）成分の固形分の総量に対して10～35重量％とすることが硬化性、塗膜の耐候性及び貯蔵安定性の面で好ましい。

【0016】本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料の溶媒としては、通常、水とともにメチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、N-メチルピロリドン、3-メチル-3-メトキシブタノール等の1種又は2種以上の有機溶剤を併用してもよい。また、必要に応じて通常の顔料分散方法により一般顔料を配合して塗料とすることができる。本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、更に、可塑剤、塗膜強化用樹脂、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、消泡剤、防腐剤、架橋反応促進剤等の各種添加

剤を含んでいてもよい。

【0017】本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、通常の塗装方法によって塗装することができ、例えば、エアスプレー機、エアレススプレー機、静電塗装機、浸漬、ロール塗装機、ハケ等を用いて塗装することができる。本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、建築、電気製品及び自動車用塗料として用いることができる。本発明に係る水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、プラスチック基材、金属基材等の表面にそのまま直接塗装することもできるが、プライマー塗装を施した後

10

に塗装してもよい。

【0018】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳述する。以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

実施例1～3及び比較例1～7

（1）合成例1（水溶性アクリル樹脂（A）の合成）

かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管及び還流管を設けた2リットルの四つ口フラスコに、ブチルセロソルブ252部及びアルキド樹脂（商品名ヒタロイド15 B、日立化成工業（株）製、固形分60重量％）8.4部を仕込み、140～150℃に昇温した。次いでステレン210部、アクリル酸エチル120部、アクリル酸ブチル150部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60部、メタクリル酸60部及びジブチルパーオキサイド12部の混合液を2時間を要して滴下した。滴下終了後ブチルセロソルブ30部で希釈し、重合率が99.9％以上になる迄保温を行い、終点確認後、ブチルカルビトール162.6部で希釈した後、75～85℃に冷却し、トリエチルアミン58.8部で中和して水酸基を有する水溶性アクリル樹脂（A）を得た。得られたアクリル樹脂は水酸基価約43（固形分）、酸価約57（固形分）、ガラス転移点（示差走査熱量計による測定値、以下同様）約19℃及び数平均分子量約6300（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による標準ポリスチレン換算値、以下同様）であった。

20

30

【0019】（2）合成例2（アクリル樹脂エマルジョン（B）の合成）

かきまぜ機、温度計、窒素ガス吹き込み管及び還流冷却管を設けた2リットル四つ口セパラブルフラスコに、イオン交換水480部及び界面活性剤（モノゲンY100、第一工業製薬（株）製）2部を仕込み、85～95℃に昇温する。次いで、イオン交換水14部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム1.6部及びアニオン性反応性界面活性剤（固形分90重量％、アントックス（antox）MS-60、日本乳化剤（株）製）2部の混合液並びにステレン140部、アクリル酸エチル80部、アクリル酸ブチル120部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40部、メタクリル酸20部及びtert-ドデシルメルカプタン2部の混合液をそれぞれ同時に2時間を要して滴下した。滴下終了後、イオン交換水100部及

50

び過硫酸アンモニウム 0.6 部の混合液を更に 1 時間を要して滴下した。滴下終了後重合率が 99.9 重量%以上になる迄保温を行い、終点確認後、50~60℃に冷却し、トリエチルアミン 1.6 部及びイオン交換水 4 部の混合液で中和し、イオン交換水 4 部及びブチルセロソルブ 4.0 部の混合液で希釈して水酸基を有するアクリル樹脂エマルジョン (B) を得た。

(3) 合成例 3、4 (アクリル樹脂エマルジョン (B))

* の合成)

合成例 2 と同じ装置を用い、表 1 に示す原料をそれぞれ配合し、合成例 2 と同様の操作でアクリル樹脂エマルジョンを得た。原料の配合と得られた樹脂及びそのエマルジョンの特性を合成例 2 のものと併せて表 1 に示す。

【0020】

【表 1】

表 1 配合と特性

		合成例 2	合成例 3	合成例 4
配 合 (部)	ス テ レ ン	140	140	140
	アクリル酸エチル	80	80	80
	アクリル酸ブチル	120	120	120
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	40	40	40
	メ タ ク リ ル 酸	20	20	20
	tert-ドデシルメルカプタン	2	2	2
	モノゲン Y100 (界面活性剤)	2	—	4
	antox MS60 (反応性界面活性剤)	2	4	—
特 性	加 熱 残 分 (%)	37.6	37.6	37.7
	粘 度 (ポアズ) (B 型粘度計 40℃)	2	1.8	3.8
	酸 価	11.8	11.9	11.9
	水 酸 基 価 (ただし固形分)	40	40	40
	T _g (℃)	10	10	10
	粒 子 径 (nm)	75	80	110
	pH	8.5	8.5	8.4

注) 粒子径はレーザー相関スペクトロスコピー法により測定した。

【0021】 (4) 上記で得られたアクリル樹脂 (A) 及び (B) を表 2 に示す配合で混合し、水性被覆用樹脂

組成物を調製した。

【表 2】

表 2 配 合

		配 合 (固形分比)			
		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
実 施 例	1	37.5	62.5	—	—
	2	12.5	87.5	—	—
	3	6.25	93.75	—	—
	4	37.5	—	62.5	—
	5	12.5	—	87.5	—
	6	6.25	—	93.75	—
比 較 例	1	100	—	—	—
	2	62.5	37.5	—	—
	3	62.5	—	37.5	—
	4	62.5	—	—	37.5
	5	37.5	—	—	62.5
	6	12.5	—	—	87.5
	7	6.25	—	—	93.75

【0022】(5) 塗料の製造

前記の水溶性被覆樹脂組成物とチタン白とを混合し、混練して顔料をよく分散させた後、硬化剤としてメチルエーテル化メラミン樹脂（商品名メラミンM-1、日立化成工業（株）製、固形分98重量%）を加え、水性塗料を作製した。ここで水性被覆樹脂組成物とメチルエーテル化メラミン樹脂の比率は固形分重量比が80/20になるように配合し、チタン白は固形分総量に対して50重量%になるように配合した。次いで、上記の水溶性塗料をブチルカルビトール/水が50/50（重量比）の混合溶剤で粘度25秒（フォードカップ#4、25℃）に希釈調整し、水性塗料とした。

【0023】(6) 試験

塗膜試料の作製

前記で得られた水性塗料を用いて下記のように塗装を行った。JIS G 3141 (SPCC-SD) 0.8×70×150mm（日本テストパネル（株）製）の鋼板を用い、その上に水性塗料を25℃の温度で相対湿度が65%の塗装環境で、乾燥膜厚が約30μmになるようにスプレー塗装し、80℃の温度で5分間風乾した後、160℃の温度で20分間焼付乾燥を行い、更に23℃で24時間放置した。これを用いて下記の試験を行い、結果を表3に示した。

【0024】

【表3】

表 3 特 性

		光沢値 ¹⁾	鉛筆硬さ (三菱ユニ)	耐食性 ²⁾	耐衝撃性 ³⁾	耐湿性 ⁴⁾	耐酸性 ⁵⁾ 5% H ₂ SO ₄	耐アルカリ性 ⁶⁾ 5% NaOH
実施例	1	92	2H	○	50より大	○	○	○
	2	94	2H	○	50より大	○	○	○
	3	93	2H	○	50より大	○	○	○
	4	93	2H	○	50より大	○	○	○
	5	93	2H	○	50より大	○	○	○
	6	93	2H	○	50より大	○	○	○
比較例	1	86	2H	×	50より大	×	○	○
	2	89	2H	△	50より大	△	○	○
	3	89	2H	△	50より大	△	○	○
	4	90	2H	×	50より大	△	○	○
	5	92	2H	△	50より大	△	○	○
	6	92	2H	△	50より大	△	○	○
	7	92	2H	△	50より大	△	○	○

【0025】 1) 60度鏡面反射率を測定した。

2) ソルトスプレー試験機で240時間試験後の状態を目視により判定した。

○…良好

△…やや不良

×…不良

3) デュポン式衝撃試験機を用い、撃芯径1/2インチ、荷重500gで落下させた時、塗面にワレ目の入らない最大高さ(cm)で示した。

4) 温度40℃で、相対湿度98%に保持された槽内に各塗装試験板を入れ、240時間放置後に取り出して、直ちに、水滴などを拭き取り、塗膜面のブリスタなどの異常の有無を目視により観察した。

○…ブリスタなし

△…少しブリスタあり

×…かなりブリスタあり

5) 5% H₂SO₄を塗膜上に滴下し、23℃で24時間

放置後、ふき取り、痕跡が残るかどうかを調べた。

20 6) 5% NaOHを塗膜上に滴下し、23℃で24時間放置後、ふき取り、痕跡が残るかどうかを調べた。

【0026】 表3から明らかなように実施例1～6の塗膜は優れた光沢、耐食性及び耐湿性を有する。また、硬度、耐衝撃性、耐酸性、耐アルカリ性等を含め、これらすべての面でバランスよく優れたものである。これに対し、比較例1～3の塗膜は光沢、耐食性及び耐湿性の面で、比較例4～7の塗膜は耐食性及び耐湿性の面で実施例1～6に比べて劣る。

【0027】

30 【発明の効果】 本発明の水性被覆用樹脂組成物及び塗料は、水溶性型塗料と水分散型塗料の両特性を備え、かつ優れた仕上がり外観、耐食性及び耐湿性を有する。また、その他の特性、例えば、硬度、耐衝撃性、耐酸性、耐アルカリ性等も良好で全体としてバランスのよい特性を示す。